

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-160140
(43)Date of publication of application : 10.09.1984

(51)Int.Cl.

G03C 1/71
C08F 2/46
C08G 73/10
G03F 7/08

(21)Application number : 58-034907

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 03.03.1983

(72)Inventor : OBAYASHI GENTARO
UMEMOTO SUSUMU
HIRAMOTO YOSHI

(54) POLYMER COMPOSITION SENSITIVE TO CHEMICAL RAY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the sensitivity to chemical rays by blending a polymer consisting essentially of specified structural units with a compound polymerizable under chemical rays and a specified amino compound.

CONSTITUTION: The titled composition is formed by blending a polymer consisting essentially of structural units represented by the formula with a compound dimerizable or polymerizable under chemical rays and having an unsatd. bond and an amino group or its quaternized salt and an aromatic secondary or tertiary amino compound having saponifiable $>\text{C=O}$ not bonding directly to the aromatic ring having a bonded secondary or tertiary amino group. In the formula, R1 is a ter- or quater-valent org. group having plural carbon atoms, the preferred group has a structure in which an atom in the aromatic or aromatic heterocyclic ring bonds directly to each carbonyl group in the principal chain of the polymer in respect of the heat resistance of the polyimide polymer, R2 is a bivalent org. group having plural carbon atoms, the preferred group has a structure in which an atom in the aromatic or aromatic heterocyclic ring bonds directly to each amido group in the principal chain of the polymer, R3 is H, an alkali metallic ion or an ammonium ion.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

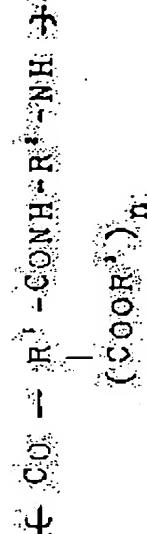
[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭59-160140

⑪ Int. Cl.³
 G 03 C 1/71
 C 08 F 2/46
 C 08 G 73/10
 G 03 F 7/08

識別記号

104

庁内整理番号
 7267-2H
 7102-4J
 7342-4J

⑬ 公開 昭和59年(1984)9月10日
 発明の数 2
 審査請求 未請求

(全 11 頁)

④ 化学線感応性重合体組成物

⑦ 特 願 昭58-34907
 ⑧ 出 願 昭58(1983)3月3日

⑨ 発明者 大林元太郎
 大津市園山1丁目1番1号東レ
 株式会社滋賀事業場内

⑩ 発明者 梅本晋

大津市園山1丁目1番1号東レ
 株式会社滋賀事業場内

⑪ 発明者 平本叔
 大津市園山1丁目1番1号東レ
 株式会社滋賀事業場内

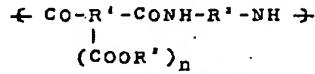
⑫ 出願人 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目
 2番地

明細書

1. 発明の名称 化学線感応性重合体組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 一般式



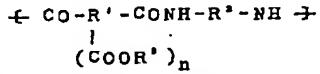
で表わされる構造単位 [I] を主成分とする
 ポリマー (但し、式中 R' は少なくとも 2 個以
 上の炭素原子を有する 3 値または 4 値の有機
 基、R'' は少なくとも 2 個以上の炭素原子を有
 する 2 値の有機基、R' は水素、アルカリ金属
 イオン又はアンモニウムイオンを表わす。
 n は 1 又は 2 である) と、

(b) 化学線により 2 量化又は重合可能な不
 饱和結合及びアミノ基又はその 4 級化塩を含
 む化合物 [II] と、

(c) 第 2 級アミノ基又は第 3 級アミノ基が
 結合している芳香核に直接 $\text{--C}=\text{O}$ が結合し
 ていない芳香族第 2 級又は第 3 級アミノ化合
 物 [III] と、

とからなる化学線感応性重合体組成物。

(2) (a) 一般式



で表わされる構造単位 [I] を主成分とする
 ポリマー (但し、式中 R' は少なくとも 2 個以
 上の炭素原子を有する 3 値または 4 値の有機
 基、R'' は少なくとも 2 個以上の炭素原子を有
 する 2 値の有機基、R' は水素、アルカリ金属
 イオン又はアンモニウムイオンを表わす。n
 は 1 又は 2 である) と、

(b) 化学線により 2 量化又は重合可能な不
 饱和結合及びアミノ基又はその 4 級化塩を含
 む化合物 [II] と、

(c) 第 2 級アミノ基又は第 3 級アミノ基が
 結合している芳香核に直接 $\text{--C}=\text{O}$ が結合し
 ていない芳香族第 2 級又は第 3 級アミノ化合
 物 [III] と、

(d) 芳香族アジド化合物 [IV] と、

とからなる化学線感応性重合体組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

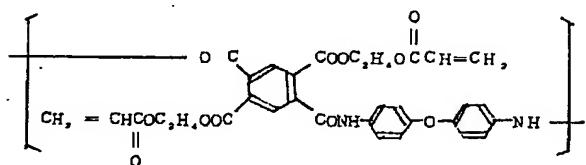
本発明は耐熱性ポリマーの前駆体であつて、化学線感応性に優れた重合体組成物に関するものである。

〔従来技術〕

化学線、特に光感応性を付与したポリイミド前駆体組成物としては、半導体の絶縁層やバッジベーション層用に開発された次のものが知られている。

(a) ポリアミド酸と1~5重量%の重クロム酸塩とからなる組成物(例えばU.S.P. No. 3,623,870)

(b) 下式



で例示されるような構造のエステル基で感光性基を導入したポリイミド前駆体組成物(例えばU.S.P. No. 3,957,512, U.S.P. No. 4,040,831)。

つた。

(b)においては、ポリマーは主として、感光性基と2酸塩化物基を有する化合物とジアミンとを反応させることによつて重合しており、その製造工程が複雑であるばかりでなく、脱塩酸によつて生じる塩素イオンが膜中に残るために半導体用途では信頼性に悪影響を及ぼす可能性があつた。

(c)に記した材料はこれらの欠点を改良した材料であるが、これらにおいてもその感度がいずれも数百mJ/cm²程度と低く、半導体工業で通常用いられている露光装置で処理するには不充分である。

〔発明の目的〕

本発明は、上記従来技術の欠点を解消せしめ、耐熱性ポリマーの前駆体において、化学線に感応性の優れた重合体組成物を提供せんとするものである。

〔発明の構成〕

本発明は上記目的を達成するため次の構成、すなわち、

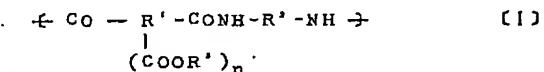
(I) (a) 一般式

(c) ポリアミド酸に化学線により2量化又は重合可能な炭素一炭素二重結合およびアミノ基又はその四級化塩を含む化合物を添加した組成物(例えば特開昭54-145794)。

これらはいずれも適當な有機溶剤に溶解したワニス状態で基板に塗布、乾燥して塗膜とした後に適當なフォトマスクを介して紫外線照射した後に現像し、リンス処理して所望のレリーフ・パターンを得ている。

パターン化したポリイミド前駆体の被膜はさらに適當な加熱処理を行なうことにより耐熱性を有するポリイミド被膜としている。

しかし、かかる従来の組成物は光で直接パターン化し得るが次の欠点を有している。すなわち、(a)においては組成物の安定性が著しく悪く、ポリアミド酸と重クロム酸の混合後ただちに使用する必要があり、工業的な利用には大きな制約となるという欠点がある。またパターン化した膜中に無機イオンが存在するため、無機イオンの存在が信頼性に悪影響を及ぼす半導体用途には不適である。



で表わされる構造単位(I)を主成分とするポリマー(但し、式中R'は少なくとも2個以上の炭素原子を有する3価または4価の有機基、R'は少なくとも2個以上の炭素原子を有する2価の有機基、R'は水素、アルカリ金属イオン又はアンモニウムイオンを表わす。nは1又は2である)と、

(b) 化学線により2量化又は重合可能な不飽和結合及びアミノ基又はその4級化塩を含む化合物(II)と、

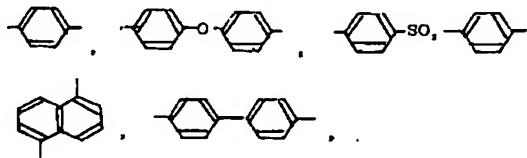
(c) 第2級アミノ基又は第3級アミノ基が結合している芳香核に直接>C=Oが結合していない芳香族第2級又は第3級アミノ化合物(III)

とからなる化学線感応性重合体組成物ならびに上記(I)項の組成物に芳香族アシド化合物(IV)を混合してなる化学線感応性重合体組成物を特徴とするものである。

本発明における構造単位(I)を有するポリマー(以後、ポリイミド系ポリマー前駆体と呼ぶ)とは、前述一般式で示される構造を有し、加熱あるいは適当な触媒によりイミド環や、その他の環状構造を有するポリマー(以後、ポリイミド系ポリマーと呼ぶ)となり得るものである。

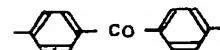
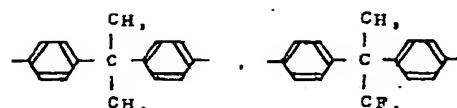
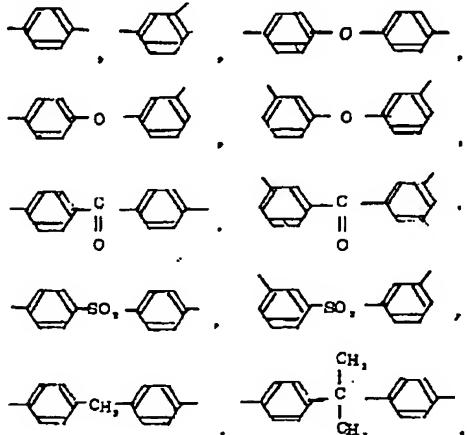
上記構造単位(I)中、R'は少なくとも2個以上の炭素原子を有する3価または4価の有機基である。ポリイミド系ポリマーの耐熱性の面から、R'はポリマー主鎖のカルボニル基との結合が芳香族環あるいは芳香族複素環から直接行なわれる構造を有するものが好ましい。従つてR'としては、芳香族環又は芳香族複素環を含有し、かつ炭素数6~30の3価又は4価の基が好ましい。

R'のより好ましい具体的な例としては、



上記構造単位(I)中、R'は少なくとも2個以上の炭素原子を有する2価の有機基であるが、ポリイミド系ポリマーとした時の耐熱性の面から、ポリマー主鎖のアミド基との結合が芳香族環あるいは芳香族複素環から直接行なわれる構造を有するものが好ましい。従つてR'としては芳香族環又は芳香族複素環を含有し、かつ炭素数6~30の2価の基が好ましい。

R'の好ましい具体的な例としては、

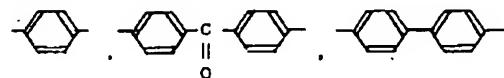


(式中、結合手はポリマー主鎖のカルボニル基との結合を表わし、カルボキシル基は結合手に対しオルト位に位置するが、この結合手は上記構造式には記載していない)。

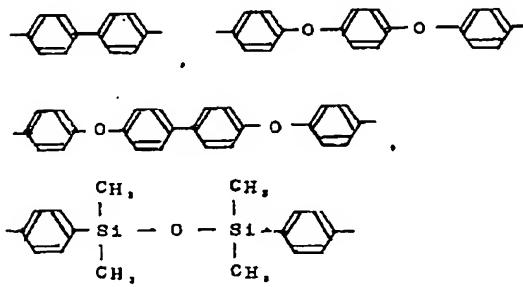
などが挙げられるが、これらに限定されない。

また構造単位(I)を有するポリマーは、R'がこれらのうちただ1種から構成されていてもよいし、2種以上から構成される共重合体であつてもよい。

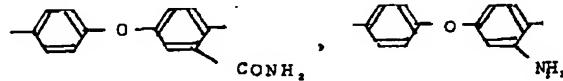
R'として特に望ましいものは、



である。(但し式中、結合手の定義については前述と同様である)。



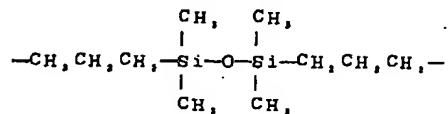
(式中、結合手は主鎖のアミド基との結合を表わす)などが挙げられる。また、これらがポリイミド系ポリマーの耐熱性に悪影響を与えない範囲内でアミノ基、アミド基、カルボキシル基、スルホンアミド基などの核置換基を有していても差支えない。特に好ましい例として



が挙げられる。

構造単位(I)を有するポリマーは、R'がこれらのうちただ1種から構成されていてもよいし、2種以上から構成される共重合体であつてもよい。

さらに、ポリイミドの接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲でRとして、シロキサン構造を有する脂肪族性の基を共重合することも可能である。好ましい具体例として



などが挙げられる。

構造単位(I)を主成分とするポリマーの具体的な例として、

ピロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、

ピロメリット酸二無水物および3,3',4,4'-ベンゾフエノンテトラカルボン酸と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、

3,3',4,4'-ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、

3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、

3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無

特開昭59-160140(4)

水物および3,3',4,4'-ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、

ピロメリット酸二無水物と3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、

ピロメリット酸二無水物および3,3',4,4'-ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物と3,3'-(又は4,4')ジアミノジフェニルスルホン、

3,3',4,4'-ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物と3,3'-(又は4,4')ジアミノジフェニルスルホン、

3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物と3,3',4,4'-ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物と3,3'-(又は4,4')ジアミノジフェニルスルホン、

3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物および3,3',4,4'-ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物と3,3'-(又は4,4')ジアミノジフェニルスルホン、

ピロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルおよびビス(3-アミノアロビル)

テトラメチルジシロキサン、

ピロメリット酸二無水物および3,3',4,4'-ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルおよびビス(3-アミノプロビル)テトラメチルジシロキサン。

3,3',4,4'-ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルおよびビス(3-アミノプロビル)テトラメチルジシロキサン、

3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルおよびビス(3-アミノプロビル)テトラメチルジシロキサン、

3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物および3,3',4,4'-ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルおよびビス(3-アミノプロビル)テトラメチルジシロキサン。

ピロメリット酸二無水物と3,3'-(又は4,4')ジアミノジフェニルスルホンおよびビス(3-ア

ミノプロビル)テトラメチルジシロキサン。

ピロメリット酸二無水物および3,3',4,4'-ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物と3,3'-(又は4,4')ジアミノジフェニルスルホンおよびビス(3-アミノプロビル)テトラメチルジシロキサン。

3,3',4,4'-ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物と3,3'-(又は4,4')ジアミノジフェニルスルホンおよびビス(3-アミノプロビル)テトラメチルジシロキサン。

3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物と3,3'-(又は4,4')ジアミノジフェニルスルホンおよびビス(3-アミノプロビル)テトラメチルジシロキサン。

3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物および3,3',4,4'-ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物と3,3'-(又は4,4')ジアミノジフェニルスルホンおよびビス(3-アミノプロビル)テトラメチルジシロキサン

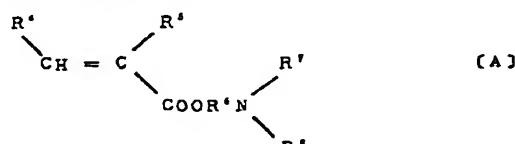
などから合成されたポリアミド酸が好ましく用い

られる。

構造単位(I)を主成分とするポリマとは、構造単位(I)のみから成るものであつてもよいし、他の構造単位との共重合体であつてもよい。共重合に用いられる構造単位の種類、量は最終加熱処理によつて得られるポリイミド系ポリマの耐熱性を著しく損わぬ範囲で選択するのが望ましい。ポリアミド酸、ポリエステルアミド酸の構造単位が典型的な例として挙げられるが、これらには限定されない。

化学組により2量化又は重合可能な不飽和結合及びアミノ基又はその4級化塩を含む化合物(II)とは、1分子中に炭素一炭素二重結合とアミノ基又は4級化したアミノ基を含む化合物である。

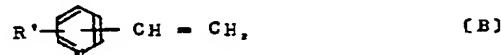
下記の一般式[A]



(ここでR'は水素又はフェニル基、R'は水素又

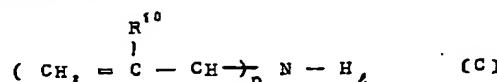
は炭素数1~6の低級アルキル基、R'は置換又は無置換の炭素数2~12の炭化水素基、R',R'は置換又は無置換の炭素数1~6のアルキル基を各々表わす)と。

一般式[B]



(ここでR'は無置換又は置換の炭素数1~6のアルキル基を表わす)と。

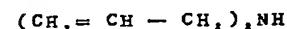
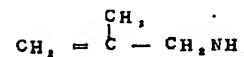
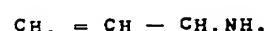
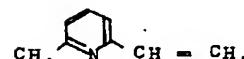
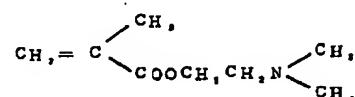
一般式[C]



(ここで、R¹⁰は水素又はメチル基を表わし、n+2=3、n=1~3である)。

あるいはこれらの四級化塩などが好ましく用いられる。

好ましい具体的な例として

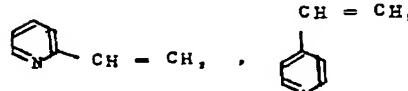
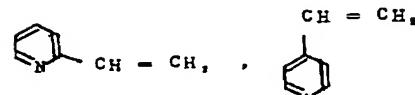
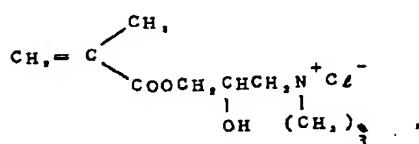
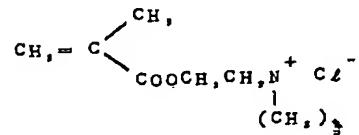
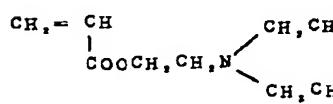
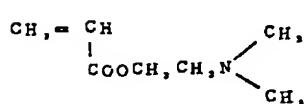
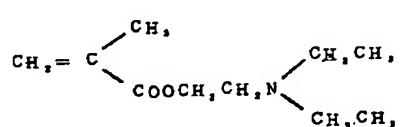


などが挙げられるが、これらに限定されない。

化学組感応性の面から、とくに不飽和基としてアクリル基又はメタクリル基を有するアミノ化合物が望ましい。

アミノ基が四級化されていない化合物の場合は構造単位(I)のR'が水素のものと組合せるのが望ましい。アミノ基が四級化されている化合物の場合は構造単位(I)のR'がアルカリ金属イオン又はアンモニウムイオンのものと組合せるのが望ましい。この場合、溶液中にアルカリ金属の塩化物のような無機化合物が析出することがあるが、沪過などでとり除いておくのが望ましい。

化合物(II)は構造単位(I)を主成分とするポリ



マの全カルボキシル基(又はその塩)の0.05当量以上、好ましくは0.3当量以上で、かつ2倍当量以下でポリマと混合されているのが望ましい。この範囲をはずると感光性が悪くなつたり、現像時間、温度などの現像条件の許容巾が狭くなつたりするおそれがあるので注意を要する。

第2級アミノ基又は第3級アミノ基が結合している芳香核に直接 $\text{C}=\text{O}$ が結合していない芳香族第2級又は第3級アミノ化合物〔I〕とは、芳香核と、直接結合したアミノ基を有し、そのアミノ基の少なくとも1個の水素を置換又は無置換のアルキル基で置換した化合物であつて、分子内 $\text{C}=\text{O}$ 基を全く有しないか、分子内 $\text{C}=\text{O}$ 基を有する場合には、該第2級又は第3級アミノ基の結合した芳香核には直接 $\text{C}=\text{O}$ 基が結合していない化合物である。より具体的には、分子内 $\text{C}=\text{O}$ 基を有する場合には、少なくとも炭素数1以上のアルキレン基、~~又は~~その他 $\text{C}=\text{O}$ と芳香核の共役を阻害するような2価の基を介して結合しているような芳香族第2級又は第3級

のアミノ化合物である。

第2級又は第3級アミノ基の結合した芳香核に直接結合した $\text{C}=\text{O}$ 基を有する場合には、例えば特開昭54-145794号公報に示される如く目的とする十分な感度の向上が達成しがたい。

ここでいう芳香核とはベンゼン核、ナフタレン核などをさす。これら芳香核は、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基などの置換基すなわち、通常この種の感光組成物の露光に用いる程度の照射量では二量化等の光化学変化を生じないような置換基で置換されていてもよい。例えば、化学線により容易に2量化又は重合可能な不飽和結合等の置換基は当然分子中に存在しない化合物といえる。また、 $-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{SO}_2-$ 基、 $-\text{O}-$ 基などの簡単な2価の基を介して置換又は無置換の他の芳香核と結合していても良い。通常炭素数6~30、好ましくは6~15のものである。アミノ基に結合しているアルキル基は鎖状であつてもよいし、アミノ基の窒素原子を含む環状(環の中に酸素、イオウ、窒素などのヘテロ原子を含んでいてもよ

い)を呈していてもよい。極性の置換基を有していてもよい。そして通常炭素数1~12、好ましくは1~6のものが用いられる。

アミノ化合物〔I〕の好ましい具体的な例としては、N-フェニルエチルアミン、N-フェニルジエチルアミン、N-フェニル-N-エチルベンジルアミン、N-フェニルモルホリン、3-エチルアミノ-2-クレゾール、N-フェニル-N-(2-シアノエチル)エチルアミン、N-フェニルエタノールアミン、N-フェニル-N-メチルエタノールアミン、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-(3-メチルフェニル)ジエタノールアミン、N-(4-メチルフェニル)ジエタノールアミン、N-フェニルジイソプロパノールアミンなどが挙げられる。

上記アルキル基が結合したアミノ基を有する芳香族第2級または第3級のアミノ化合物のうちでアルキル基に極性の置換基を有するものがより好ましく、とくに極性の置換基として水酸基を有す

るアミノ化合物すなわち、アミノ基の少なくとも1個の水素を水酸基を有するアルキル基で置換した芳香族アミノ化合物が最も好ましい。

化合物〔I〕は構造単位〔I〕を主成分とするポリマの重量に対し0.1重量%以上混合するのが望ましく、より好ましくはポリマの重量に対し0.5重量%以上で、かつ20重量%以下の割合で混合するのがよい。この範囲をはずると感光性が悪くなつたり、現像時間、温度などの現像条件の許容巾が狭くなつたりするおそれがあるので注意を要する。

本発明の組成物の一製造法について説明する。

まず溶媒中でジアミン化合物と酸二無水物を反応させ、構造単位〔I〕を主成分とするポリマを得、次にこの溶液に化合物〔I〕および〔II〕、必要に応じて他の添加剤を溶解調合することにより製造することができる。なお、上記のポリマとして固体状のポリアミド酸ポリマあるいは、反応後に溶液から分離精製したポリマを再溶解して用いても差支えない。

上記製造方法で用いる溶媒としてはポリマの溶解性の面から極性溶媒が好ましく用いられ。特に非プロトン性極性溶媒が好適である。非プロトン性極性溶媒としては、N-メチル-2-ビロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホオキシド、ヘキサメチルホスホロトリアミド、セーブチロラクトンなどが好ましく用いられる。

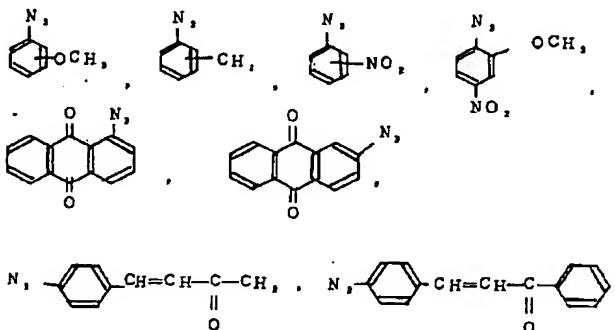
他の添加剤としては、増感剤、共重合モノマーあるいは基板との接着改良剤を感度と耐熱性が大幅に低下しない範囲で含んでいてもよい。

なお、化合物〔I〕の混合量が0.5～1.0重量%の場合には、増感剤としてミヒラ・ケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフエノンなどが好ましく用いられる。増感剤を加えることにより、本発明の組成物の化学線感応性をさらに向上させることができる。

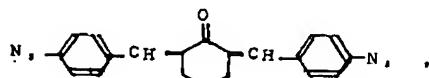
共重合モノマーとしてモノマレインアミド、ポリマレインアミドあるいはそれらの置換体が好ましく用いられるが、これらには限定されない。

て炭素数としては通常6～30、好ましくは6～21のものである。アジド基は分子中に1個であつてもよく(以後、芳香核モノアジド化合物と称する)、アジド基が結合した芳香核がさらに上記したような2価の基によつて結合し分子中に2個のアジド基があつてもよい(以後、芳香族ビスマジド化合物と称する)。

具体的には、



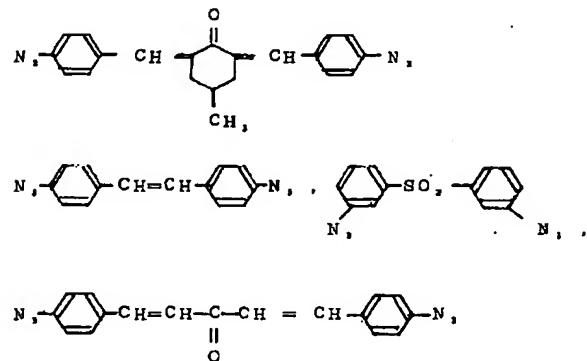
などの芳香族モノアジド化合物、および



なお、本発明は上記のごとき化学線感応性重合体組成物を特徴とするものであるが、この組成物に芳香族アジド化合物〔IV〕を加えることにより、さらに化学線感応性の優れた組成物とすることができる。

この場合の組成物の製造方法としては、上記の化学線感応性組成物を製造する際に、さらに芳香族アジド化合物を追加して溶解調合する方法が1例として挙げられる。

芳香族アジド化合物〔IV〕とは、アジド基(N,-)が芳香核に直接結合した化合物であつて、ここでいう芳香核とはベンゼン核、ナフタレン核、アンスラセン核、ナフトキノン核、アンスラキノン核などをさす。これら芳香核は低級のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシアルキル基、ニトロ基、ハロゲン基、などで置換されていてもよく、また $-\text{O}-\text{基}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{基}$ 、 $-\text{SO}_2-\text{基}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{基}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{基}$ などの2価の基を介して置換又は無置換の別の芳香核と結合していてもよい。従つ



などの芳香族ビスマジド化合物などが好ましく用いられるが、これらに限定されない。

アジド化合物の溶解性、感光波長域の選択の容易さ、製造の容易さの面からとくに芳香族モノアジド化合物が好ましい。

芳香族アジド化合物〔IV〕は、構造単位〔I〕を主成分とするポリマの重量に対し、0.1重量%以上加えるのが望ましく、より好ましくはポリマの重量に対し0.5重量%以上で30重量%以下の割合で加えるのがよい。この範囲をはずれると、現像

性や組成物の保存安定性に悪影響を及ぼすおそれがあるので注意を要する。

次に本発明の組成物の使用方法について説明する。本発明の組成物は化学線を用いた周知の微細加工技術でパターン加工が可能である。

まず本発明の組成物を適当な支持体の上に塗布する。塗布方法としては、スピナーを用いた回転塗布、スプレーコータを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティングなどの手段が可能である。塗布膜厚は塗布手段、組成物の固型分濃度、粘度によつて調節することができる。

本発明の組成物を塗布する支持体の材質としては、例えば金屬、ガラス、半導体、金屬酸化物絶縁体（例えば、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 SiO_2 など）、窒化ケイ素などが挙げられる。

本発明の組成物の塗膜又は加熱処理後のポリイミド被膜と支持体との接着性を向上させるために適宜接着助剤を用いることもできる。

接着剤として、オキシプロピルトリメトキシラン、^助ジメチルシリコキシプロピルトリメトキシシラン、ジメチルシリコキシプロピルトリメトキシシラン...

ラン、ジアミノプロピルトリエトキシシラン、ジメタクリルオキシプロピルトリメトキシシランなどの有機ケイ素化合物あるいは、アルミニウムモノエチルアセトアセテートジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）などのアルミニウムキレート化合物あるいはチタニウムビス（アセチルアセトネート）などのチタニウムキレート化合物などが好ましく用いられる。

次に上記支持体上で塗膜となつた本発明の組成物に所望のパターン状に化学線を照射する。化学線としてはX線、電子線、紫外線、可視光線などが例として挙げられるが、紫外線および短波長の可視光線、すなわち波長範囲で200nm～500nmが好ましい。

ついで未照射部を現像液で溶解除去することによりレリーフ・パターンをうる。現像液はポリマの構造に合せて適当なものを選択する。

現像液は本組成物の溶媒であるN-メチル-2-

ヒドロキシン、N-アセチル-2-ヒドロキシン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホオキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどを単独あるいはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、水、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどの組成物の非溶媒との混合液として用いることができる。又アンモニア水やその他のアルカリ水溶液が使用可能な場合も多い。

現像は上記の現像液を塗膜面にスプレーする、あるいは、現像液中に浸漬する、あるいは浸漬しながら超音波をかけるなどの方法によつて行なうことができる。

現像によつて形成したレリーフ・パターンは、ついでリンス液により洗浄することが好ましい。リス液には現像液との混和性の良いメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、酢酸ブチルなどが好ましく用いられる。

上記の処理によつて得られたレリーフ・パターンのポリマは耐熱性を有するポリイミド系ポリマ

の前駆体であり、加熱処理によりイミド環やその他の環状構造を有する耐熱ポリマとなる。

本発明の組成物の化学線感応性の度合（感度）は支持体基板上に形成した被膜に、グレースケール（コダック社 Photographic Step tablet no 2 21 STEPS）を介して高圧水銀灯の光を照射し、次に現像し、最少光量で被膜が残つた段数で判定した。上記グレースケールでは段数が1段増加するごとに透過光量が前段の $1/\sqrt{2}$ に減少する。したがつて段数の大きいもの程、感度が高い。

本発明の化学線感応性重合体組成物は、半導体のバッシャーン膜、多層集積回路の層間絶縁膜、混成集積回路の層間絶縁膜、プリント回路の半田付保護膜、液晶用配向膜などの形成に供せられる。さらに高耐熱性のフォトレジストとして金属付着や、ドライ・エッティング・プロセスへの応用も可能である。その他ポリイミドの公算の用途へ適用できる。

〔発明の効果〕

本発明は上述したように構造単位(I)を主成分

とするポリマと、化学繊により2量化又は重合可能な不飽和結合およびアミノ基又はその4級化塩を含む化合物〔II〕と芳香族第2級又は第3級アミノ化合物〔II〕とから化学繊感応性の組成物を構成したので、その作用機構は現在のところ、まだ解明されていないが、周知の増感剤を用いた組成物に比べて、大幅に感度が向上するという予想外の効果を得ることができたものである。

また、構造単位〔I〕を主成分とするポリマと化合物〔II〕および化合物〔II〕とからなる本発明の組成物に、芳香族アジド化合物、好ましくは芳香族モノアジド化合物を加えれば、感度がさらに向上する他、アジドが化学繊感応により、分解するため化学繊、とくに紫外線の照射にしたがつて膜の深いところまで化学繊がとき厚膜のパターン形成に有利であるなどの効果がある。

なお、本発明で用語の定義は次の通りである。

耐熱性とは、窒素雰囲気中、200°Cで1時間加熱しても形成したレリーフ・パターンのぼけや熱減量がほとんどないことをいう。

なわち、20mJ/cm²露光した。露光後ジメチルアセトアミド(5部)とメタノール(2部)の混合溶媒で現像し、次いでリンス液(イソプロパノール)で洗浄してレリーフ・パターンを得た。パターンはシャープな端面を持ち、その厚さは3.5μであつた。従来の組成物は、数百mJ/cm²の露光を要したのに比べ、本発明の組成物では20mJ/cm²という少ない露光でパターンが得られるという感度の優れたものである。このパターンを350°C、30分間熱処理することにより耐熱性のレリーフ・パターンを得た。このパターンを200°Cで1時間熱処理してもパターンぼけや熱減量もなかつた。

比較例1

実施例1で得たポリマ溶液(A)4.0gとミヒラ・ケトンおよびジエチルアミノエチルメタクリレート5.6gをN-メチルビロリドン4.5gに溶解した溶液を混合、沪過した組成物を実施例2と同様にしてテストした。ミヒラ・ケトンの量を0.009gから、0.9gまで調節して調べたところ、

次に、実施例に基づいて本発明の実施態様を説明する。

実施例1

ジアミノジフェニルエーテル6.8gをN-メチル-2-ビロリドン60.0gに溶解し、アミン溶液を調合した。ベンゾフエノンテトラカルボン酸二酸無水物^{1.08}g^{6.8g}を加えて分散し、ついで50°Cで3時間反応させることにより、30°Cで20ボリメのポリマ溶液(A)を得た。

溶液(A)4.0gとジエチルアミノエチルメタクリレート5.6gを混合し、ついでN-フェニルジエタノールアミン0.6gを、N-メチルビロリドン4.5gに溶解した溶液を混合、沪過した。

得られた溶液をスピナードシリコンウエハ上に回転塗布し、ついで80°Cで1時間乾燥して5μの塗膜を得た。この塗膜は平坦でむらがなく、かつ基板に十分密着していた。この塗膜の上に繊模様のマスクを密着させ、200Wの高圧水銀灯で2秒間紫外線照射した。露光面での紫外線強度は365nmの波長域で10mW/cm²であつた。す

約0.2g添加したところで増感効果の向上は頭打ちとなつた。現像後、被膜が残存する最少露光段数、すなわち、感度は4段であつた。

実施例2～16

実施例2～16は芳香族アミノ化合物および芳香族アジド化合物、増感剤の種類と量を変えて調製した溶液についてグレースケール法で感度を評価した。その結果を表1に示した。

表中、重量 α とは、添加した化合物の重量をポリマの重量で除して100を掛けた数値である。

溶液の調製、感度の試験は下記のようにして行なつた。

実施例1で得た溶液(A)にジエチルアミノエチルメタクリレートを混合し、ついで芳香族アミノ化合物をN-メチルビロリドンに溶解した溶液(芳香族アジド化合物、増感剤を添加する場合にはさらにこれらを加えて溶解した溶液)を混合、沪過した。

得られた溶液を用いて実施例1と同様にしてシリコンウエハ上に塗膜を形成した。繊模様のマス

クの替りにグレースケールを密着させ、同じ水銀灯で10秒間紫外線照射した。現像後被膜が残存する最小露光段数、すなわち、感度を判定した。

表1から明らかのように、実施例2～8により芳香族第2級および第3級アミノ化合物が、感度向上効果を有し、かつ、その効果が優れたものであることが解る。

実施例9により、芳香族アミノ化合物を少量用いる場合に、周知の増感剤の代表例であるミヒラ・ケトンを併用することにより感度向上効果が増幅されることが解る。

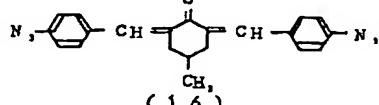
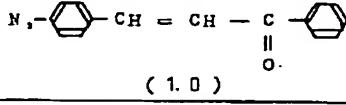
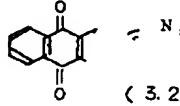
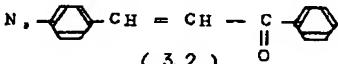
実施例10～15により周知の増感剤を用いるかわりに、芳香族アジド化合物を用いることによつても、周知の増感剤併用と同等か、それ以上に感度が向上することが解る。

実施例16により芳香族アミノ化合物と芳香族アジド化合物を用いた場合に、ミヒラ・ケトンなどの周知の増感剤を併用すれば、さらに感度が向上することが解る。

表 1 (1/2)

No	芳香族アミノ化合物 (重量%)	芳香族アジド化合物 (重量%)	増感剤 (重量%)	感度 (段)
2	N-フエニルジエタノールアミン (1.0)	—	—	5
3	同上 (6.4)	—	—	10
4	N-フエニル-N-エチルベンジルアミン (6.4)	—	—	7
5	N-フエニル-N-(2-シアノエチル)エチルアミン (6.4)	—	—	5
6	N-フエニルモルホリン (6.4)	—	—	5
7	N-フエニルエタノールアミン (6.4)	—	—	10
8	N-(3-メチルエニル)ジエタノールアミン (6.4)	—	—	10
9	N-フエニルジエタノールアミン (1.0)	—	ミヒラ・ケトン (1.6)	9

表 1 (2/2)

番	芳香族アミノ化合物 (重量%)	芳香族アジド化合物 (重量%)	増感剤 (重量%)	感度 (段)
10	同上 (1.0)	 (1.6)	—	9
11	同上 (6.4)	 (1.0)	—	10
12	同上 (3.2)	同上 (3.2)	—	9
13	同上 (2.0)	同上 (5.0)	—	10
14	同上 (6.4)	同上 (3.2)	—	12
15	同上 (1.6)	 (3.2)	—	9
16	同上 (3.2)	 (3.2)	ミヒラ・ケトン (1.6)	11

昭 61.11.10 案

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和58年特許願第 34907号(特開昭59-160140号, 昭和59年9月10日発行 公開特許公報 59-1602号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。 6(2)

Int. C.I.	識別記号	庁内整理番号
G03C 1/71	Y	7287-2H
C08F 2/46		7102-4J
C08G 73/10		2102-4J
G03F 7/08	104	

手 続 補 正 61.8.4.

昭和 年 月 日

特許庁長官 黒田 明雄 殿

1. 事件の表示

昭和58年特許願第34907号

2. 発明の名称

化学線感応性重合体組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

名称 (315) 東レ株式会社

代表取締役社長 伊藤 昌壽



4. 補正命令の日付 自発

5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

する。

(4) 第37頁の表1(2/2)の次に行を改めて次の文章を追加する。

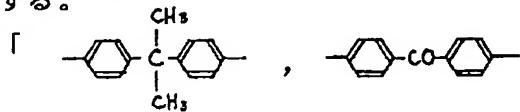
「実施例17

実施例11の溶液を用いて、実施例1と同様にしてシリコンウエハ上に塗膜を形成した。続いて435nmの光を用いたステップアンドリピート型の露光機でバターンを焼付けた。次に実施例1と同様にして現像した。0.5秒露光したところ残膜収率70%で良好なバターンが得られた。

全く同様のテストを比較例1で使用した溶液を用いて行なったところ塗膜は全て溶出し、バターンを得ることができなかつた。」

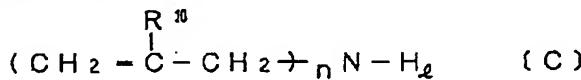
明細書中

(1) 第8頁1~5行の構造式を次のとおり補正する。



648号明細書やPolymer Preprints Volume 15 Number 1 April 1974の775~780頁などに記載された周知のもの)

(2) 第16頁中段の一般式(C)を次のとおり補正する。



(3) 第20頁14行の「また、-CH₂-基」を「また、これら芳香核は-CH₂-基」と補正